Beitrag

zur

Einwirkung von Phenylisocyanat

auf

substituierte Stickstoffäther.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

F. Schwiesau
aus Gross-Rottmersleben.

Tag der Promotion: 28. Juli 1894.

Erlangen 1894.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. E. Beckmann.

Promotionsprüfung: 25. Juli 1894.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0198

Beitrag zur Einwirkung von Phenylisocyanat auf substituierte Stickstoffäther.

E. Beckmann gelang es durch Behandeln des Synbenzaldoxim mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid[1]) Stickstoffbenzylbenzaldoxim darzustellen.

Er liess hierauf Phenylisocyanat einwirken[2]) und erhielt ein Einwirkungsprodukt, dessen Analyse und Molekulargewicht[3]) ergab, dass ein Molekül Phenylisocyanat eingelagert war. Er nahm an, dass das Phenylisocyanat nicht mit einer Hydroxylgruppe unter Bildung der Gruppe $OCONHC_6H_5$ reagiert hatte, sondern dass sich Phenylisocyanat in das Stickstoffbenzylbenzaldoxim folgendermassen eingelagert habe.

$$C_6H_5CHNC_7H_7 + CONC_6H_5 =$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$
$$C_6H_5CHNHCHC_6H_5\ ^{4})$$
$$|\qquad\quad|$$
$$OCO-NC_6H_5.$$

Es wurde nämlich durch Behandeln mit Natriumalkoholat ein Amidin gebildet, und zwar Benzylphenylbenzenylamidin.

$$C_6H_5CH_2NH-CC_6H_5$$
$$\|$$
$$NC_6H_5.$$

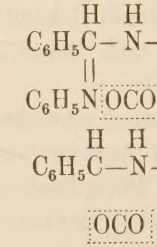
Durch Behandeln mit alkoholischem Ammon erhielt er ein Oel, welches beim Versetzen mit essigsaurem Phenyl-

---

1) Ber. 22, 435.
2) Ber. 23, 1683.
3) Ber. 23, 3335—36.
4) Ber. 23, 3340.

hydrazin zwei Moleküle Benzylidenphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 155° lieferte. Es war also anscheinend bei der Einwirkung von Phenylisocyanat[1]) auf Benzylstickstoffäther die Benzylgruppe nicht intakt geblieben, sondern in die Benzylidengruppe übergegangen.

Aus obiger Formel, welche mit der Amidin- und Hydrazinbildung im Einklang steht, geht nicht hervor, ob der Stickstoff des Phenylisocyanats an den Aldehydkohlenwasserstoff sich eingelagert hat.



oder

Es sind ja in vorstehenden Formeln an den Stickstoff des Benzylbenzaldoxims nach beiden Seiten gleiche Radikale CHC_6H_5 gebunden.

Wollte man Klarheit erlangen, ob das Stickstoffatom an den Aldehyd- oder Benzylrest sich anlagert, musste man zu substituierten Stickstoffäthern greifen.

Herr Breunlin untersuchte Stickstoffbenzylanisaldoxim, welches die Oxymethylgruppe in der Parastellung des Aldehydrestes enthält, während ich gleichzeitig Stickstoffanisylbenzaldoxim untersuchte, bei dem die Oxymethylgruppe in der gleichen Stellung des Benzylrestes enthalten ist.

Es wurde analog den Versuchen mit Stickstoffbenzylbenzaldoxim in das Stickstoffanisylbenzaldoxim Phenylisocyanat eingelagert, die Spaltung mit Natriumalkoholat vorgenommen und die erhaltene Base weiter untersucht.

Im Verlaufe meiner nachfolgenden Arbeit habe ich gefunden, ebenso wie Herr Breunlin bei Behandlung seines Stickstoffäthers in gleicher Weise, dass das Stickstoffatom

---

1) Ber. 23, 3338—39.

des Phenylisocyanats an den Aldehydkohlenwasserstoff gebunden ist.

Es sei mir gestattet in Folgendem die Details der Untersuchungen anzugeben.

Darstellung des Stickstoffbenzylanisaldoxims aus Synaldoxim und Anisalkoholchlorid.

Darstellung von Synaldoxim.

206,0 Benzaldehyd wurden mit Kaliumhydroxyd bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, und allmählich 140,0 Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt. Es bildet sich unter starkem Erhitzen Antibenzaldoxim, das sich bei nicht genügender Menge Kaliumhydroxyd als ölige Flüssigkeit abscheidet. Durch weiteren Zusatz von Kaliumhydroxyd entsteht eine homogene Flüssigkeit, die durch Einleiten von Kohlensäure das Antibenzaldoxim abscheidet. Dasselbe wird mit Aether ausgeschüttelt und bleibt nach dem Verdunsten des getrockneten Aethers als gelbbraunes Oel zurück, welches beim Abkühlen erstarrt.

Zum jeweiligen Gebrauch des Synaldoxims [1]) wurde eine ätherische Lösung der Antimodifikation mit ätherischer Salzsäure versetzt.

Es scheidet sich das Synaldoximchlorhydrat in weissen Blättchen ab. Die Flüssigkeit wird abgesogen und mit Aether einigemale ausgewaschen, um überschüssige Salzsäure zu entfernen. Das Synaldoxim wird mit Natriumcarbonat frei gemacht und in Aether gelöst. Der Aether wird möglichst schnell verdunstet, und der Krystallbrei, mit Benzol versetzt, auf Thon gestrichen.

---

1) Ber. 20, 2766. 22, 429.

Darstellung von Anisalkohol.

Anisalkohol[1]) wird dargestellt durch Behandeln von Anisaldehyd mit gleicher Gewichtsmenge Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung. Auf diese Weise bildet sich anissaures Kalium und Anisalkohol.

2 Moleküle Anisaldehyd und ein Molekül Kaliumhydroxyd bilden je ein Molekül anissaures Kalium und ein Molekül Anisalkohol

$$\begin{matrix}(OCH_3)C_6H_4COH \\ (OCH_3)C_6H_4COH\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}(OCH_3)C_6H_4COOK \\ (OCH_3)C_6H_4CH_2OH.\end{matrix}$$

Letzterer wird, nachdem der Aethylalkohol abgedampft, das anissaure Kalium in Wasser gelöst ist, mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten desselben fraktioniert destilliert. Es ist eine gelblich, weisse Flüssigkeit, die bei 258—259° siedet und beim Abkühlen zu weissen Nadeln erstarrt.

In dem so gewonnenen Anisalkohol wird zur Darstellung des Anisalkoholchlorids trocknes Salzsäuregas eingeleitet, bis sich zwei Flüssigkeiten gebildet haben, und das Ganze nach längerem Stehen in geschlossenem Gefässe noch Salzsäuredämpfe ausstösst. Die alkoholische Hydroxylgruppe wird durch Chlor ersetzt, indem sich ans dem Hydroxyl und dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser bildet. Nachdem die angeführten Bedingungen erfüllt waren, wurde mit Aether aufgenommen, und das gelöste Anisalkoholchlorid im Scheidetrichter mittels sehr verdünnter Natriumcarbonatlösung von der überschüssigen Salzsäure befreit.

Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit.

Zur Darstellung des Stickstoffbenzylanisaldoxims (Anisstickstoffäther) wurden nun molekulare Mengen Synaldoxim, Natrium metallicum und Anisalkoholchlorid in alkoholischer Lösung zusammengebracht.

---

1) Cannizzarro und Bertagnini: Annalen 98. 189.

15,6 Synaldoxim wurden in alkoholischem Natrium mit 2,9 Natriumgehalt in der Kälte gelöst, und 20,0 Anisalkoholchlorid hinzugefügt. Sofort trat Trübung ein, indem sich Natrium chloratum bildete, und es entstand Anisstickstoffäther.

$$C_6H_4.CH_2Cl\,(OCH_3) + C_6H_5CNOH\,(H) = NaCl + C_6H_5CN(H)CH_2C_6H_4(OCH_3).$$

Durch Abdunsten des Alkohols, nachdem etwaiger Ueberschuss an Natrium durch Einleiten von Kohlensäure und Abfiltrieren beseitigt war, Reinigen mit Aether und Umkrystallisieren aus heissem Alkohol resultierte ein in rhombischen Nadeln krystallisierender Körper, dessen Schmelzpunkt bei 110° lag.

Mol. Gewichtsbestimmung in Benzol. Gefriermethode K = 50.

Benzol	Substanz	Erniedrigung	Mol. Gew.
15,0	0,1242	0,163	254
15,0	0,1766	0,237	247
15,0	0,2252	0,303	247.

Berechnetes Molekulargewicht 241.

Stickstoffbestimmung.

Substanz = 0,2138 B = 742
t = 18°
ccm = 11,2 N.

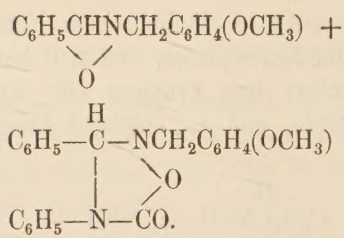
Ber. 5,8 % N. Gef. 5,904 % N.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Anisstickstoffäther.

Wie es früher gelungen war, an Stickbenzylbenzaldoxim[1]) ein Molekularphenylisocyanat anzulagern, so vereinigten sich auch gleiche Moleküle Anisstickstoffäther und Phenylisocyanat.

---

1) Ber. 23, 1683.



5,0 Anisstickstoffäther wurden mit 1,5 Phenylisocyanat unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit im Oelbade so lange auf 100–110° erhitzt, bis der Geruch nach Phenylisocyanat vollständig verschwunden war. Es entstand gelbe, gelatinöse Masse, die mit Aether übergossen, feste weisse Krystalle bildete. Der Aether wurde abgegossen, und die Krystallmasse aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten glänzend weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 125°. Beim trocknen Erhitzen im Reagenzglase entwickelte sich der Geruch nach Phenylisocyanat.

Auss dem Waschäther krystallisierte in geringer Menge ebenfalls ein Körper, der durch Zusammenschmelzen mit dem oben erhaltenen Körper als mit demselben identisch erkannt wurde.

Mol. Gewichtsbestimmung in Benzol. Gefriermethode K = 50.

Benzol	Substanz	Erniedrigung	Mol. Gew.
15,0	0,1058	0,105	335
15,0	0,2516	0,246	341
15,0	0,3261	0,315	345.

Berechnetes Molekulargewicht 360.

Stickstoffbestimmung.

Substanz = 0,1663 B = 741
t = 17°
ccm = 11,9 N.

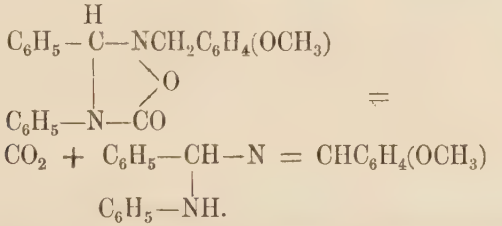
Ber. 7,79 % N. Gef. 8,09 % N.

Von einem anderen Produkt, das bisweilen bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Anisstickstoffäther erhalten wurde, wird später die Rede sein.

Abspaltung von Kohlensäure aus dem Carbanilidoprodukt mittels Natriumalkoholat.

Mit dem Namen Carbanilidoprodukt wollen wir den durch Zusammentreten je eines Moleküls Phenylisocyanat und Anisstickstoffäther bei 125° schmelzenden Körper bezeichnen.

Molekulare Mengen Carbanilidoprodukt und Natriummetall (1,0 : 0,127) in alkoholischer Lösung wurden auf dem Dampfbade erhitzt. Es trat sofort Trübung ein, indem die COO-Gruppe aus dem Carbanilidoprodukt abgespalten wurde, und sich dadurch Natriumcarbonat bildete.



Es entsteht ein Körper von obiger Zusammensetzung.

Das Reaktionsprodukt wurde zur Trockne verdampft und mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten ein verunreinigtes, gelbbraunes, tafelförmig krystallisierendes Produkt restierte, das bei 75° schmolz. Zu seiner Reinigung wurde dieses Spaltungsprodukt in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und die färbenden Substanzen mit Aether ausgeschüttelt.

Beim Uebersättigen der Schwefelsäurelösung mit Kaliumhydroxyd fällt das Produkt als milchige Trübung wieder aus und wird nun seinerseits mit Aether ausgeschüttelt, nach dessen Verdunsten es als gelbweise Tafeln zurückbleibt, deren Schmelzpunkt bei 97—98° liegt.

Einfacher wird die Reinigung erreicht durch Auflösen des Spaltungsproduktes in Alkohol und so lange Verdünnen mit Wasser, bis eben noch keine Trübung eintritt. Der Körper krystallisiert auf diese Weise in gelbweissen Nadeln, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 98° liegt.

Mol. Gewichtsbestimmung in Eisessig. Gefriermethode K = 39.

Eissessig	Substanz	Erniedrigung	Mol. Gew.
28,42	0,3940	0,175	309
28,42	0,6570	0,288	313
28,42	1,0938	0,429	349.

Berechnetes Molekulargewicht 316.

Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	= 79,4 %	79,3 %
Wasserstoff	= 6,3 %	6,6 %
Stickstoff	= 8,45 %	8,69 %.

Die Analyse entspricht der Formel:

$$C_6H_5CH_2NHCC_6H_4(OCH_3)$$
$$\|$$
$$NC_6H_5.$$

Spaltung des Carbanilidokörpers mittelst alkoholischem Ammon.

Im zugeschmolzenen Glasrohr wurden 0,5 Carbanilidoprodukt mit alkoholischem Ammon im Wasserbade drei Stunden erhitzt. Auch hierbei trat Spaltung ein vielleicht gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CHNCH_2C_6H_4(OCH_3) \\ \quad\quad | \quad\quad \diagdown O \\ C_6H_5NCO \end{array} = CO_2 +$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5CHN = CHC_6H_4(OCH_3) \\ \quad\quad | \\ C_6H_5NH. \end{array}$$

Hierbei vereinigte sich das abgespaltene Kohlendioxyd mit zwei Molekülen Ammoniak zu carbaminsaurem Ammon.

Die alkoholische Lösung des Spaltungsproduktes wurde bis zur milchigen Trübung mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb im Gegensatz zum krystallinischen Körper bei

der Abspaltung mit Natriumalkoholat ein gelbes Oel, das nach Benzaldehyd roch, und nach langem Stehen einige strahlenförmige Krystalle ausschied.

Reduktion des durch Abspaltung der CO_2-Gruppe aus dem Carbanilidoprodukt mittels Natriumalkoholat erhaltenen Körpers.

Am Rückflusskühler wurden 0,6 gr des bei 98° schmelzenden Amidins 3 Stunden mit dem 5 fachen der molekularen Menge Natriumamalgam in alkoholischer Lösung gekocht, nach welcher Zeit die Reduktion beendet war. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten Quecksilbers wurde mit Wasser so lange versetzt, bis milchige Trübung eintrat. Nach dem Ausschütteln mit Aether wurde die alkoholätherische Lösung mit Salzsäure angesäuert, und der Alkoholäther auf dem Dampfbade verdunstet. Es hinterblieb ein mehr oder weniger gefärbter Rückstand. Derselbe war das Chlorhydrat verschiedener Basen, die durch Einführen von 4 Wasserstoffatomen aus dem Amidin entstanden waren, und hatte einen Schmelzpunkt von 89—90°.

Um diese gemischten Basen zu trennen, wurde der Rückstand mit Kaliumhydroxyd aufgenommen und mit Phenylsulfochlorid in stark alkalischer Lösung eine viertel Stunde geschüttelt.

Unter starkem Erwärmen trat Reaktion ein, indem sich die Phenylsulfoverbindungen der Basen bildeten. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde überschüssiges Phenylsulfochlorid durch Erhitzen auf dem Dampfbade, bis der Geruch darnach verschwunden war, entfernt. Es hatte sich ein hellbraunes Oel gebildet, das durch Aether leicht der alkalischen Lösung entzogen werden konnte.

Nach dem Verdunsten des getrockneten Aethers hinterblieb ein brauner öliger Rückstand, der durch Behandeln mit Petroläther und Methylalkohol in weisse krystallinische Masse verwandelt werden konnte und nach mehrmaligem

Umkrystallisieren aus heissem Methylalkohol einen Schmelzpunkt von 69° hatte.

Die Abscheidung[1]) der Phenylsulfoverbindungen beruht auf der Eigenschaft der primären und sekundären Basen, mit Phenylsulfochlorid unter Bildung von Salzsäure in Verbindung zu treten, während die tertiären Basen mit Phenylsulfochlorid nicht reagieren. In alkalischer Flüssigkeit sind die Verbindungen der sekundären Basen mit Phenylsulfochlorid unlöslich, scheiden sich also aus in Form eines Oeles, oder festen Körpers, während die Phenylsulfoverbindungen der primären Basen durch Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgeschieden werden. In diesem speziellen Falle schied sich nach dem Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Salzsäure ein Oel aus, das in Aether leicht gelöst wurde, und nach dem Verdunsten desselben wieder als Oel zurückblieb. Durch Behandeln mit Aether und Petroläther gelang es, dasselbe fest zu erhalten, und es krystallisierte aus reinem Aether in blattförmigen Octaedern, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren 106 – 107° war. Dieses zweite Produkt war also die Phenylsulfoverbindung einer primären Base.

Zur Identifizierung sowohl des erhaltenen Amidins, als auch der Phenylsulfoverbindungen der primären und sekundären Base wurden die betreffenden Verbindungen synthetisch dargestellt.

Zur Synthese des Amidins wurde nach Vorschrift von Wallach[2]) Benzanilidimidchlorid dargestellt. Ein Molekül dieses Benzanilidimidchlorids wurde in Petroläther gelöst und zwei Moleküle Anisylamin hinzugesetzt.

Sofort fand Ausscheidung von salzsaurem Anisylamin statt, das in Petroläther unlöslich ist, und es bildete sich das Amidin.

---

1) O. Hinsberg Ber. 23, 2963.
2) Annalen 184. 79.

$C_6H_5C\langle^{Cl}_{=NC_6H_5}$ Benzanilidimidchlorid

$+ C_6H_4\langle^{OCH_3}_{CH_2NH_2} = HCl +$

$C_6H_5C(=NCH_2C_6H_4(OCH_3))-NC_6H_5.$

Der Petroläther wurde abfiltriert und langsam verdunstet.

Es hinterblieb ein in Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 98—99°.

Dieses so synthetisch gewonnene Produkt unterschied sich in keiner Weise von dem experimentell gewonnenen Amidin.

Der Schmelzpunkt wurde durch Mischen der beiden Körper auf keine Weise beeinflusst.

Zur Identifizierung der Phenylsulfoverbindung der sekundären Base wurde Anisylbenzylamin nach Zaunschirm folgendermassen dargestellt. Anisaldehyd und Benzylamin wurden in molekularen Mengen auf dem Dampfbade erwärmt, wobei unter Wasserabspaltung Kondensation eintritt. Das Reaktionsprodukt wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit etwas mehr, als die theoretische Menge, 3 % Natriumamalgam auf dem Dampfbade der Reduktion unterworfen. Nachdem die Reduktion vollendet war, wurde vom gebildeten Quecksilber abgegossen, filtriert und der Alkohol verdunstet. Der Rückstand wurde in Kalilauge aufgenommen und mit Phenylsulfochlorid in geringem Ueberschuss geschüttelt. Unter Erwärmen trat Reaktion ein, und Anisylbenzylaminphenylsulfon schied sich als Oel aus. Dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und blieb als feste Masse nach dem Verdunsten desselben zurück.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhielten wir einen Körper mit dem Schmelzpunkt 69°.

Durch Mischen dieses Körpers mit der experimentell gewonnenen Phenylsulfoverbindung der sekundären Base wurde der Schmelzpunkt in keiner Weise beeinflusst.

Sie waren also beide identisch. Durch Molekulargewichts- und Stickstoffbestimmung wurde bestätigt, dass der vorliegende Körper aus Anisylbenzylaminphenylsulfon bestand.

Mol. Gewichtsbestimmung in Benzol. Gefriermethode K = 50.

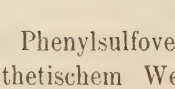
Benzol	Substanz	Erniedr.	Mol. Gew.
16,45	0,1374	0,125	334
16,45	0,1650	0,143	350.

Berechnetes Molekulargewicht für Anisylbenzylaminphenylsulfon ist 367.

Stickstoffbestimmung.

Substanz = 0,1784 B = 735
t = 14°
ccm = 6,5 N.

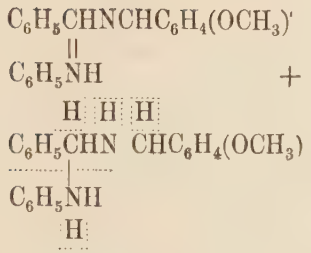
Gefunden 4,1% N Ber. 3,83% N.



Die Phenylsulfoverbindung der primären Base wurde auf synthetischem Wege dargestellt durch Schütteln von Anilin mit Phenylsulfochlorid in alkalischer Lösung. Auch hier trat unter Erwärmen Reaktion ein, und nach dem Uebersättigen mit Salzsäure schied sich vermöge seiner Unlöslichkeit in Säure Anilinphenylsulfon ab, welches abfiltriert wurde, und nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 109° hatte.

Zusammengemischt mit der oben gewonnenen Phenylsulfoverbindung der primären Base zeigte sich ihre Identität, da der Schmelzpunkt in keiner Weise verändert wurde.

Bei der Reduktion des Amidins waren also 4 Wasserstoffatome in dasselbe eingetreten und hatten dasselbe, wie durch Trennung der Spaltungsprodukte mit Phenylsulfochlorid und Identifizierung derselben bewiesen ist, in Anisylbenzylamin und Anilin gespalten.



Einwirkung von Phenylhydrazin auf mit alkoholischem Ammon gespaltenes Carbanilidoprodukt.

Um zu erfahren, ob sich nun Benzyliden, oder Anisyliden, oder beide zugleich abspalten würden, wurde 0,534 Carbanilidoprodukt mit alkoholischem Ammon im zugeschmolzenen Rohr auf dem Dampfbade erhitzt. Die Abspaltung der COO-Gruppe trat, wie vorher beschrieben, ein. Nachdem der Alkohol grösstenteils verdampft war, wurde die dreifach molekulare Menge essigsaures Phenylhydrazin hinzugesetzt und so viel Wasser, bis eine Trübung des Filtrates durch Wasser nicht mehr eintrat. Es entstand ein weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet 0,565 gr wog. Wenn nun nur eine der beiden Gruppen abgespalten wäre, so müsste das Gewicht des Niederschlages beinahe nur die Hälfte des Gefundenen betragen haben.

Diese Thatsache berechtigte zu der Annahme, dass zwei Moleküle gebildet waren, und zwar ein Gemisch gleicher Moleküle Anisyliden und Benzylidenphenylhydrazon. Durch Fällen des Hydrazons aus molekularen Mengen Anis- und Benzaldehyd ergab sich ein Gemisch, das ebenso, wie das durch Fällen aus dem rohen Amidin gewonnene, einen Schmelzpunkt von 96° hatte. Durch Zusammenschmelzen beider wurde der Schmelzpunkt nicht beeinflusst.

I. Versuch.	Carbanilidokörper	0,534 gr
	Hydrazon	0,565 gr
II. Versuch.	Carbanilidokörper	0,480 gr
	Hydrazon	0,498 gr.

Bei gleichen Versuchen mit essigsaurem Phenylhydrazin mit dem durch Natriumalkoholat gewonnenen rohen Amidin ergab sich ebenfalls ein Gemisch beider Hydrazone, wie durch Vergleichen der Schmelzpunkte bewiesen werden konnte.

Die Fällung war jedoch nicht vollständig, denn aus 0,182 gr Carbanilidoprodukt wurden nur 0,101 gr Hydrazon erhalten.

Ein zweiter Versuch ergab ein ähnliches Resultat.
0,188 Carbanilidoprodukt 0,0963 Hydrazon.

Bildung eines Nebenproduktes.

Wie früher gesagt, entstand gelegentlich einer Darstellung des Carbanilidokörpers ein Produkt, dessen Schmelzpunkt bei 155° lag. Die Bildung dieses Körpers geschah zuweilen bei direkter Einwirkung des Phenylcyanats auf den Stickstoffäther ohne Lösungsmittel, häufiger jedoch wurde er gebildet, wenn die Einwirkung in Benzollösung durch Kochen am Steigrohr vorgenommen wurde. Die Bedingungen seines Entstehens konnten nicht festgestellt werden, da er ohne bemerkbare Aenderung derselben zuweilen entstand, und dann wieder in den meisten Fällen ausblieb, oder wenigstens nur in sehr geringer Menge gebildet wurde.

Molekulargewichtsbest. in Aceton. Siedemethode K = 16,7.

Aceton	Substanz	Erhöhung	Mol. Gew.
17,5	0,2622	0,071	352
17,5	0,5124	0,134	342
17,5	0,7465	0,206	345.

Der vorliegende Körper war ein Phenylisocyanatprodukt, denn beim trocknen Verbrennen im Reagenzglase trat der Geruch nach Phenylisocyanat auf.

Die Molekulargewichtsbestimmung würde vermuten lassen, dass das Carbanilidoprodukt und der in Frage stehende Körper isomer wären, jedoch ist diese Annahme mit der Elementaranalyse nicht in Einklang zu bringen.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

I. Subst. = 0,2567.

0,6297 CO_2 = 0,17173 C = 66,9 % C

0,1279 H_2O = 0,0142 H = 5,53 % H.

II. Subst. = 0,2794.

0,6884 CO_2 = 0,1877 C = 67,1 % C

0,1389 H_2O = 0,01543 H = 5,55 % H.

Stickstoffbestimmung.

I. Subst. = 0,2029 B = 728

t = 15°

ccm = 19,5 N.

Gefunden 10,7 % N.

II. Subst. = 0,2299 B = 729

t = 16°

ccm = 22,5 N.

Gefunden 10,95 % N.

Es wurde nun zunächst versucht, den Körper synthetisch darzustellen, und zwar durch Einwirken von Phenylisocyanat auf β-Anisylhydroxylamin. Dasselbe wurde dargestellt durch Spalten des Stickstoffäthers mittels konz. Salzsäure.

2,0 Anis-N-äther wurden mit konz. Salzsäure übergossen und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es wird Aldehyd abgespalten, das mit den Wasserdämpfen übergeht, und es bildet sich das Chlorhydrat des β-Anisylhydroxylamins durch Auslagerung von Wasser.

$$C_6H_5CH\begin{matrix}NCH_2C_6H_4(OCH_3) \\ \diagdown\!\diagup \\ O\end{matrix} + H_2O$$

$$\begin{matrix}H \\ NCH_2C_6H_4(OCH_3). \\ OH\end{matrix}$$

Das Chlorhydrat wurde mit Natriumbicarbonat in möglichst geringer Menge und Aether ausgeschüttelt. Durch Einwirken von Phenylisocyanat auf das β-Anisylhydroxylamin entsteht ein Körper, der bei 154° schmilzt und dem bei 155° schmelzenden Körper identisch ist.

Der Körper löste sich in Kalilauge und wurde durch Einleiten von Kohlensäure unverändert wieder ausgeschieden.

Umlagerungen des Anisstickstoffäthers.

Nachdem im Vorangegangenen die Einwirkung des Phenylisocyanats auf Anisstickstoffäther klar gelegt war, schien es von Interesse, auch das Verhalten des Aethers gegen umlagernde Agentien zu studieren.

E. Beckmann hatte gefunden, dass freie Säuren (Essigsäure, Salzsäure) den Benzylstickstoffäther unverändert liessen, während Säureanhydride und Säurechloride ihn in das Amid, respective acylierte Amid überführten. Er stellte fest, dass Säurechloride nur Benzylbenzamid, Benzoësäureanhydrid nur die Benzoylverbindung des Benzylbenzamids lieferte, während Essigsäureanhydrid Benzylbenzamid und die Acetylverbindung desselben bildete. Der Umstand, dass in vielen Fällen schon sehr geringe Mengen des Agens grosse Mengen von Substanz umzulagern im Stande sind, hat besonderes Interesse, da er auf eine katalytische Natur dieser Vorgänge hindeutet.

I. Versuche mit Phosphoroxychlorid.

0,5 gr Anisstickstoffäther werden in 5 ccm Benzol gelöst und in der Wärme 0,12 gr = $^1/_3$ Molekül Phosphoroxychlorid hinzugefügt. Die Lösung wurde gelbgrün. Nach einiger Zeit trat Ausscheidung von Krystallen auf, indem sich durch die Feuchtigkeit der Luft, deren Zutritte nicht ganz verhindert wurde, Chlorhydrat bildete. Durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung wurde das Umlagerungsprodukt frei gemacht und in Aetherbenzol gelöst. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb fächerförmig krystallinischer Rückstand, der, auf Thon gestrichen, weiss wurde und einen Schmelzpunkt von 85—86° hatte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das reine Umlagerungsprodukt gewonnen, dessen Schmelzpunkt 99° war. Beim Zusammenschmelzen des Umlagerungsproduktes mit Anisstickstoffäther wurde der Schmelzpunkt auf 80° herabgedrückt.

Synthetische Darstellung des Umlagerungsproduktes.

Anisylaminchlorhydrat wurde mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung geschüttelt, und zwar solange, bis aller Benzoylchloridgeruch vollständig verschwunden war. Es schied sich ein weisser Körper aus, der mit Aetherbenzol ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein in schönen grossen Tafeln krystallisierender Körper, dessen Schmelzpunkt, wie der des experimentell gewonnenen Umlagerungsproduktes bei 99° lag. Durch Mischen beider Körper wurde der Schmelzpunkt nicht beeinflusst.

Stickstoffbestimmung im Umlagerungsprodukt.

Subst. = 0,1921 B = 730
t = 16°
ccm = 10,6 N.

Gefunden 6,00% N Ber. 5,87% N.

Durch Phosphoroxychlorid $^1/_3$ Molekül wird der Anis-N-äther

$$C_6H_5CHNCH_2C_6H_4(OCH_3)$$
$$\diagdown\diagup$$
$$O$$

umgelagert zu β-Anisylbenzamid

$$C_6H_5\overset{H}{C}ONCH_2C_6H_4(OCH_3).$$

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anisylamin in vorher beschriebener Weise entsteht ein Körper von derselben Zusammensetzung.

$$C_6H_5COCl + H_2NC_6H_4\overset{OCH_3}{CH_2} = HCl +$$
$$C_6H_5\overset{H}{C}ONC_6H_4CH_2(OCH_3).$$

Um nun zu erfahren, welche geringsten Mengen des die Umlagerung bewirkenden Mittels genügten, wurden weitere Versuche angestellt mit Phosphoroxychlorid zu $^1/_{10}$ Molekül.

0,5 gr Anis-N-äther wurden in 5 ccm Benzol gelöst und in die warme Lösung $^1/_{10}$ Molekül $POCl_3$ hinzugethan. Die

Lösung wurde gelbgrün und trübte sich in Folge Bildung von Chlorhydrat des unveränderten Stickstoffäthers. Nach 10 Minuten langem Kochen wurde das gebildete Chlorhydrat mit Natriumcarbonat zerlegt und mit Aetherbenzol ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des getrockneten Lösungsmittels blieben Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 84° hatten, sich aber nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol durch Zusammenschmelzen mit Anis-N-äther als mit demselben identisch erwiesen.

Da durch $^1/_{10}$ Molekül keine Umlagerung erzielt war, wurde derselbe Versuch mit $^1/_5$ Molekül $POCl_3$ wiederholt. Auch hier stellte sich die Bildung des Chlorhydrates des Stickstoffäthers ein. Nach 10 Minuten langem Kochen trat keine Lösung der ausgeschiedenen Krystalle ein. Durch Zerlegen mit Natriumcarbonat wurde aus ihnen unveränderter N-äther wieder gewonnen. Die geringste Menge Phosphoroxychlorid also, welche im Stande ist, den Anis-N-äther in *β*-Anisylbenzamid zu verwandeln, ist $^1/_3$ Molekül.

II. Versuche mit Benzoylchlorid.

0,5 gr Anis-N-äther wurden in 5 ccm Benzol gelöst und der warmen Lösung unter Vermeidung der Luftfeuchtigkeit $^1/_{10}$ Molekül 0,029 gr Benzoylchlorid hinzugefügt. Es trat Bildung von Chlorhydrat des Anis-N-äthers auf, das nach 10 Minuten langem Kochen nicht in Lösung ging. Nach dem Zerlegen des Chlorhydrates mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether resultierte nach dem Verdunsten desselben unveränderter Stickstoffäther. Derselbe Versuch wurde wiederholt unter Anwendung von $^1/_5$ Molekül Benzoylchlorid. Auch hier traten dieselben Erscheinungen auf, und eine Umlagerung war ebenfalls nicht bewirkt worden.

Bei Anwendung von $^1/_3$ Molekül Benzoylchlorid unter Feuchtigkeitabschluss trat Bildung von Chlorhydrat nicht ein. Es wurde durch Ausschütteln mit Natriumcarbonat und Aether ein Körper gewonnen, der in perlmutterglänzenden Krystallen krystallisierte, deren Schmelzpunkt bei 99° lag.

Es stellte sich also auch bei den Versuchen mit Benzoylchlorid heraus, dass ein $^1/_3$ Molekül die geringste Menge ist, die eine Umwandlung des N-äthers zu β-Anisylbenzamid zu bewirken im Stande ist.

III. Versuche mit Acetylchlorid.

0,5 gr Anis-N-äther wurden in Benzollösung mit $^1/_3$ Molekül = 0,11 gr übergossen. Die Flüssigkeit blieb klar, es trat also keine Chlorhydratbildung ein. Nach 10 Minuten langem Kochen wurde mit Natriumcarbonat und Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des getrockneten Aethers hinterblieb ein Körper, der sich als Umlagerungsprodukt identifizieren liess. Schmelzpunkt 99°.

IV. Versuche mit Benzoësäureanhydrid.

0,5 gr Anis-N-äther wurden mit 2 Molekülen Benzoësäureanhydrid gemischt und im Oelbade erwärmt. Das Gemisch schmolz bei etwa 50°. Die Temperatur stieg innerhalb der aufeinander wirkenden Agentien gleichmässig mit der des Oelbades bis zu 115°. Während nun die äussere Temperatur konstant gehalten wurde, stieg dieselbe im Inneren des Reagenzglases schnell auf 132°, worauf sich die Temperaturen allmählich wieder ausglichen.

Das Reaktionsprodukt, eine klare, gelbe, ölige Flüssigkeit wurde in etwa 1 ccm Aether gelöst. Auf Zusatz von Petroläther schied sich das Oel wieder aus, während die gebildete Benzoësäure gelöst blieb.

Aus dem Oel konnte durch längeres Reiben mit Aether und Petroläther ein fester Körper abgeschieden werden, der sich durch Vergleichen der Schmelzpunkte als unveränderter Stickstoffäther identificieren liess.

Das Oel liess sich als β-Benzoyl-β-Anisylbenzamid charakterisieren.

Um eventuell beigemischtes Benzoësäureanhydrid aus demselben zu entfernen, wurde es etwa $^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler mit Wasser und einigen Tropfen Natrium-

carbonatlösung gekocht, um auf diese Weise das Anhydrid in Säure und deren Natriumsalz zu verwandeln. Nach dem Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben hinterblieb wieder ein Oel.

Dass die Benzoylverbindung des β-Anisylbenzamids und nicht die des Stickstoffäthers gebildet war, wurde bewiesen durch Abspaltung der Benzoylgruppe mit Natriumalkoholat und Verdünnen mit Wasser. Es schieden sich glänzende, blättrige Krystalle ab, die durch Vergleichung der Schmelzpunkte als Umlagerungsprodukt bekannt wurden. Beim Verbrennen der Benzoylverbindung des β-Anisylbenzamids im Schmelzröhrchen trat die für diese β-Benzoylverbindungen charakteristische intensive Färbung auf. Beim Uebergiessen mit Natriumalkoholat trat der Geruch nach Benzoësäureäthyläther besonders auf Zusatz von Wasser deutlich auf. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Ansäuren der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich Benzoësäure aus, die mit Aether ausgeschüttelt und durch ihre Sublimirbarkeit und Bestimmung des Schmelzpunktes charakterisiert wurde.

Ein zweiter Versuch wurde angestellt, indem 0,5 gr Anis-N-äther und 2 Mol. Benzoësäureanhydrid gemischt und in ein Oelbad von 150° hineingestellt wurden. Die Temperatur innerhalb der reagierenden Masse stieg schnell auf 166° und glich sich dann allmählich mit der äusseren Temperatur wieder aus. Wie vorher wurde in wenig Aether gelöst, und mittels Petroläther wieder ein Oel abgeschieden. Aus dem Oel war auf keine Weise unveränderter Stickstoffäther abzuscheiden. Es war also im Gegensatz zum ersten Versuch bei geringerer Temperatur sämtlicher Stickstoffäther umgelagert und mit dem Benzoësäureanhydrid die Benzoylverbindung des Umlagerungsproduktes eingegangen. Auch hier wurde, um eventuell unverändertes Anhydrid zu entfernen, mit Wasser und Natriumcarbonat gekocht. Alle vorher beschriebenen Reaktionen traten auch mit diesem Oel ein.

Den Verlauf der Einwirkung des Benzoësäureanhydrids

auf den Stickstoffäther könnte man an folgenden Formeln veranschaulichen.

I. Bildung des Umlagerungsproduktes.

$$C_6H_5CONCH_2C_6H_4(OCH_3).$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad H$$

II. Ersetzen des an den Stickstoff gebundenen H-Atoms durch die Benzoylgruppe, wobei nebenher Benzoësäure entsteht.

$$C_6H_5CONCH_2C_6H_4(OCH_3) + C_6H_5CO\diagdown$$
$$\quad\quad|\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O =$$
$$\quad\quad H\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5CO\diagup$$

$$C_6H_5CONCH_2C_6H_4(OCH_3)$$
$$\quad\quad|\quad\quad\quad\quad + C_6H_5COOH.$$
$$\quad COC_6H_5$$

Stickstoffbest. im β-Benzoyl-β-Anisylbenzamid.

Subst. = 0,2873 B = 735
t = 19°
ccm = 10,4 N.

Gef. 4,02% N. Ber. 4,05% N.

Nach etwa 14tägigem Stehen zeigte die ölige β-Benzoylverbindung Neigung zum Festwerden, und es gelang auch wirklich, dieselbe durch Reiben mit Petroläther und Aether in einen festen Körper zu verwandeln, dessen Schmelzpunkt bei 74° lag.

V. Versuche mit Essigsäureanhydrid.

Bei den Versuchen mit Essigsäureanhydrid wurde festgestellt, dass mit $^1/_{10}$ und $^1/_2$ Molekül die Umlagerung nicht bewirkt werden konnte. Es wurden darauf Versuche mit 2 und 1 Molekül Essigsäureanhydrid sowohl in der Wärme, als in der Kälte angestellt.

Zu einer Lösung von 0,5 gr Anis-N-äther in 5 ccm Benzol wurden 2 Moleküle Essigsäureanhydrid hinzugefügt und 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Anhydrids mittels Natriumcarbonat und Wasser und Ausschütteln mit Aether hinterblieb nach dem Verdunsten des Letzteren ein Krystallbrei, dem in geringer Menge ein Oel beigemischt war. Dasselbe

wurde durch mehrmaliges Anreiben mit Petroläther entfernt, und der Schmelzpunkt der nunmehr trocknen, in Petroläther unlöslichen Krystalle lag bei 96°.

Durch Zusammenschmelzen mit Anis-N-äther einerseits und mit reinem Umlagerungsprodukt andererseits wurde festgestellt, dass die Krystalle reines Umlagerungsprodukt waren.

Nach dem Verdunsten des zum Auswaschen der Krystalle benutzten Petroläthers hinterblieb ein gelbes Oel. Dasselbe wurde durch Kochen mit Wasser von dem etwa noch unveränderten Anhydrid befreit und es bestand aus der Acetylverbindung des Umlagerungsproduktes. Auf Zusatz von Natriumalkoholat trat deutlicher Geruch nach Essigäther auf.

$$C_6H_5CONCH_2C_6H_4(OCH_3)$$
$$|$$
$$COCH_3.$$

Versuch mit 1 Moleküle Essigsäureanhydrid in der Kälte.

0,5 gr Anis-N-äther wurden ohne Lösungsmittel mit einem Molekül Essigsäureanhydrid übergossen, wobei Erwärmung nicht auftrat. Nach 12stündigem Stehen hatte sich eine klare, gelbe, ölige Flüssigkeit gebildet, die nach dem Abdunsten des Essigsäureanhydrids eine mit einem gelben Oel untermischte Krystallmasse bildete. Mittels Petroläther wurde das in demselben lösliche Oel von den unlöslichen Krystallen getrennt, und es stellte sich heraus, dass sich auch hier neben Umlagerungsprodukt die Acetylverbindung desselben gebildet hatte. Essigsäureanhydrid übt also in beiden Fällen, sowohl in der Kälte ohne Lösungsmittel, wie in der Wärme im Lösungsmittel die gleiche Wirkung auf den Anis-N-äther aus. In beiden Fällen wurde neben Umlagerungsprodukt die Acetylverbindung desselben gebildet. Die geringste zur Vollendung der Reaktion nötige Menge Essigsäureanhydrid war 1 Molekül.

VI. Versuche mit Benzoylchlorid in der Kälte und bei Zutritt der Luftfeuchtigkeit.

Da bei gelinder Wärme und auch noch bei Zimmertemperatur ganze oder teilweise Umlagerung des Anis-N-äthers durch $^1/_3$ Molekül Benzoylchlorid bewirkt wurde, so wurden die Versuche unter Eiskühlung wiederholt. Es bildete sich krystallinische Abscheidung, bestehend aus dem Chlorhydrat des Stickstoffäthers. Am Kupferdraht verbrannt, wurde die Flamme grün gefärbt und es konnte durch Ausschütteln mit Natriumcarbonat reiner Stickstoffäther wiedergewonnen werden. Nach dem Abfiltrieren des Benzols von dem Chlorhydrat des Stickstoffäthers bildet sich beim Verdunsten desselben unter Zusatz von Petroläther abermals ein Chlorhydrat, zu dessen Bildung die Feuchtigkeit der Luft wesentlich beiträgt. Dasselbe färbt die Flamme am Kupferdraht grün und hat einen Schmelzpunkt von 128°. Mit dem Chlorhydrat des Stickstoffäthers ist dieses nicht identisch, denn durch Zusammenschmelzen beider wird der Schmelzpunkt um 10° herabgedrückt. Durch Ausschütteln mit Natriumcarbonat und Aether entsteht nicht, wie vorher, N-äther, sondern es wurde ein fester Körper gewonnen, der aus Benzol in feinen Blättchen krystallisierte und einen Schmelzpunkt von 59—60° hatte. Es hatte sich α-Benzoyl-β-Anisylhydroxylamin gebildet. In demselben liegt ein Hydroxylaminderivat vor, in welchem die Benzoylgruppe den Hydroxylwasserstoff ersetzt hat, obgleich sich am Stickstoff ein ersetzbares Wasserstoffatom befindet.

$$\begin{matrix} H \\ NC_6H_4CH_2(OCH_3) \\ O \\ COC_6H_5. \end{matrix}$$

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol. Gefriermethode K = 50.

Benzol	Erniedrigung	Substanz	Mol. Gew.
15,0	0,145	0,1058	243
15,0	0,265	0,1896	238.

Stickstoffbestimmung.

Substanz = 0,1342 B = 741
t = 18°
ccm = 6,7 N.

Gefunden 5,62% N. Berechnet 5,45% N.

Berechnetes Molekulargewicht ist 257.

Auf Zusatz von Natriumalkoholat trat deutlicher Geruch nach Benzoesäureäthyläther auf, und nach dem Verdunsten des Alkohols wurde nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure der entstandene Niederschlag mit Aether extrahiert und durch seine Sublimirbarkeit und den Schmelzpunkt als Benzoesäure charakterisiert. Durch diese Reaktionen ist der vorliegende Körper als Benzoylverbindung bekannt.

Erhitzt man den Körper mit Benzoylchlorid im Ueberschuss bis zum Sieden, so entweicht reichlich Salzsäure. Nachdem durch Schütteln mit Natronlauge das überschüssige Benzoylchlorid entfernt war, konnte durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten desselben ein öliger Körper erhalten werden, der durch Verreiben mit Petroläther und einigen Tropfen Aether leicht fest wurde. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert bestand derselbe aus weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 70° lag. Der Körper war α-β-Benzoyl-β-Anisylhydroxylamin, indem durch Kochen mit Benzoylchlorid das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom durch die Benzoylgruppe ersetzt wurde.

$$\begin{matrix} H \\ NCH_2C_6H_4(OCH_3) \\ OCOC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5COCl = HCl + \begin{matrix} C_6H_5CO \\ \diagdown \\ NCH_2C_6H_4(OCH_3) \\ OCOC_6H_5. \end{matrix}$$

Uebergiesst man diesen α-β-Körper mit alkoholischer Natriumlösung, so tritt, besonders auf Zusatz von Wasser, wie bei der α-Benzoylverbindung deutlicher Geruch nach Benzoësäureäthyläther auf. Durch Zusatz von Wasser und Verdunsten des Alkohols entsteht eine Lösung, die beim Einleiten von Kohlensäure einen weissen krystallinischen

Körper ausscheidet. Mit Aether ausgeschüttelt, bleibt nach dem Verdunsten desselben ein Körper, der durch Umkrystallisieren aus Benzol einen Schmelzpunkt von 87° erreicht. In Alkohol absolutus gelöst, trat auf Zusatz von einer Spur Eisenchlorid blutrote Färbung ein. Dass diese Substanz aus β-Benzoyl-β-Anisylhydroxylamin bestand, dass also durch Behandeln mit Natriumalkoholat die Benzoylgruppe in der α-Stellung abgespalten wurde, ergiebt sich daraus, dass sie in Natronlauge löslich war, und wie ein normales Oxim aus derselben durch Kohlensäure gefällt werden konnte.

Molekulargewichtsbestimmung dieser β-Benzoylverbindung in Benzol. Gefriermethode K = 50.

Benzol	Substanz	Erniedrigung	Mol. Gew.
15,1	0,2363	0,295	263
15,1	0,3763	0,455	273.

Berechnetes Molekulargewicht 257.

Stickstoffbestimmung.

Substanz = 0,1788 B = 746
t = 16°
ccm = 8,7 N.

Gefunden 5,56% N. Berechnet 5,4% N.

Die α-β-Benzoylverbindung kann synthetisch dargestellt werden, und zwar geschieht dieses durch Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid an β-Anisylhydroxylaminchlorhydrat in stark alkalischer Lösung. Zunächst bildet sich hierbei das freie β-Anisylhydroxylamin, in welches sich dann zwei Benzoylgruppen unter Abspaltung von Salzsäure einlagern.

$$\begin{matrix} H \\ NCH_2C_6H_4(OCH_3) \\ OH \end{matrix} + 2C_6H_5COCl = 2HCl + \begin{matrix} COC_6H_5 \\ NCH_2C_6H_4(OCH_3) \\ OCOC_6H_5. \end{matrix}$$

Indem sowohl das an Stickstoff gebundene, als das Hydroxylwasserstoffatom durch Benzoylgruppen ersetzt werden. Nach dem Ausschütteln mit Aether hinterbleibt nach

dem Vordunsten desselben ein Oel, das aber durch Petroläther und Aether leicht fest gewonnen werden kann, und durch Vergleichung der Schmelzpunkte als mit der experimentell gewonnenen α-β-Benzoylverbindung identisch erkannt wird.

Molekulargewichtsbestimmung der α-β-Benzoylverbindung in Benzol. Gefriermethode K = 50.

Benzol	Substanz	Erniedrigung	Mol. Gew.
15,0	0,2247	0,225	322
15,5	0,3537	0,350	326
15,5	0,4730	0,465	328
15,5	0,6357	0,620	331
15,5	0,7265	0,688	342.

Berechnetes Molekulargewicht ist 361.

Stickstoffbestimmung.

Substanz = 0,1931 B = 741
t = 17°
ccm = 7,0 N.

Berechnet 3,88% N. Gefunden 4,10% N.

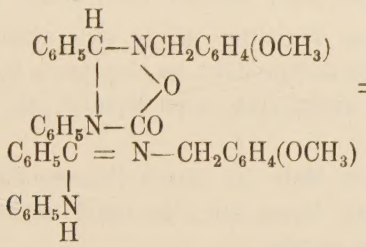
Wenn schon die Molekulargewichtsbestimmung mit Bestimmtheit darauf schliessen liess, dass 2 Benzoylgruppen in das β-Anisylhydroxylamin eingetreten seien, da bei Eintritt einer Gruppe das Molekulargewicht 257 wäre, so wurde dieser Schluss durch die Stickstoffbestimmung deutlich bewiesen.

Mit der synthetisch dargestellten α-β-Benzoylverbindung gelangen sämtliche Reaktionen, wie sie mit der experimentell gewonnenen angestellt waren.

Kurze Zusammenfassung.

1) Anisstickstoffäther (Stickstoffbenzylanisaldoxim) wurde dargestellt aus Anisalkoholchlorid und Synbenzaldoxim in natriumalkoholischer Lösung.

2) Durch Behandeln des Aethers mit Phenylisocyanat lagerte sich ein Molekül desselben an den Aether an, indem sich Carbanilidoprodukt bildete, aus dem durch Abspalten von COO mittels Natriumalkoholat Anisylphenylbenzenylamidin entstand.



3) Die Konstitution des Amidins ist bewiesen durch seine synthetische Darstellung aus Anisylamin und Benzanilidimidchlorid. Ferner durch seine Spaltung bei der Reduktion in Anisylbenzylamin und Anilin, deren Trennung und Identifizierung in Gestalt ihrer Phenylsulfoverbindungen bewirkt wurde.

4) Aus dem rohen Spaltungsprodukt mittels alkoholischem Ammon| oder Natriumalkoholat wurden durch Phenylhydrazin Anisyliden- und Benzylidenphenylhydrazon gefällt, deren Identitätsnachweis durch Vergleichen der Schmelzpunkte gelang.

5) Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf den Anis-N-äther entstand ausser dem Carbanilidoprodukt zuweilen ein zweiter bei 155° schmelzender Körper, dessen Konstitution aber nicht nachgewiesen werden konnte, weil er nicht willkürlich und auch nicht in genügender Menge entstand.

Derselbe scheint aber nach den Versuchen Phenycyanatderivat des β-Anisylhydroxylamins zu sein.

6) Die bei den Umlagerungsversuchen mit dem Stickstoffäther gewonnenen Erfahrungen sind kurz dahin zusammenzufassen, dass der vorliegende Anisstickstoffäther sich vor Allem widerstandsfähiger solchen umlagernden Agentien gegenüber zeigt, als die bisher untersuchten.

Während bei anderen Stickstoffäthern schon in den meisten Fällen $^1/_{10}$ Molekül der die Umlagerung bewirkenden Agentien genügte, waren bei dem vorliegenden Anis-N-äther $^1/_3$ oder mehr Molekül dazu nötig.

Ein anderes Verhalten zeigte sich ausserdem dadurch, dass das Umlagerungsprodukt im Gegensatz zu denen anderer N-äther einen niedrigeren Schmelzpunkt, als die Ursubstanz hatte.

Zum ersten Male ist durch Benzoylchlorid und Luftfeuchtigkeit ein festes am Sauerstoff acyliertes Hydroxylamin gewonnen worden.

Aus diesem Körper von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} H \\ NCH_2C_6H_4(OCH_3) \\ OCOC_6H_5 \end{matrix}$$

konnten als Derivate die folgenden Körper gewonnen werden.

$$\begin{matrix} H \\ NCH_2C_6H_4(OCH_3) \\ OCOC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5COCl =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ NCH_2C_6H_4(OCH_3) \\ | \\ OCOC_6H_5. \end{matrix}$$

Durch Abspalten einer Benzoylgruppe mit Natriumalkoholat entstand

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO \\ | \\ NCH_2C_6H_4(OCH_3) \\ OH. \end{array}$$

Dieser Körper hatte das Verhalten eines normalen Oxims.

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Beckmann, und Herrn Dr. Pfeiffer für die liebenswürdige Unterstützung, die mir während der Anfertigung meiner Arbeit von ihnen zu Teil geworden, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ferdinand Schwiesau, geboren am 17. Juli 1864, Sohn des Gutsbesitzers Schwiesau in Gr. Rottmersleben.

Den ersten Unterricht genoss ich teils im elterlichen Hause, teils bei Herrn Pastor Schleiff in Oebisfelde und trat zu Ostern 1877 in das Privatgymnasium zu Osterburg in der Altmark, blieb dort bis 1881 und besuchte bis Ostern 1883 das Gymnasium zu Wernigerode a/Harz. Von Ostern 1883 bis ebendahin 1886 war ich bei Herrn Apotheker Horn in Gronau a/Leine in der Lehre. Nach bestandenem Gehilfenexamen leistete ich meiner Militärpflicht genüge und konditionierte als Apothekergehilfe in verschiedenen Apotheken. Im April 1890 bezog ich das Polytechnikum zu Braunschweig, von wo ich nach 4 Semestern und bestandenem Staatsexamen auf die Universität Erlangen ging und nach dreisemestrigem Studium am 28. Juli die Promotionsprüfung bestand.